



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10119425 A**(43) Date of publication of application: **12 . 05 . 98**

(51) Int. Cl. **B41M 5/00**
D21H 19/20
D21H 17/55
D21H 17/63

(21) Application number: **08283811**(71) Applicant: **CANON INC**(22) Date of filing: **25 . 10 . 96**(72) Inventor: **KOMATA HIROSHI**
SAKAKI MAMORU**(54) RECORDING PAPER AND INK JET RECORDING METHOD EMPLOYING THE SAME**

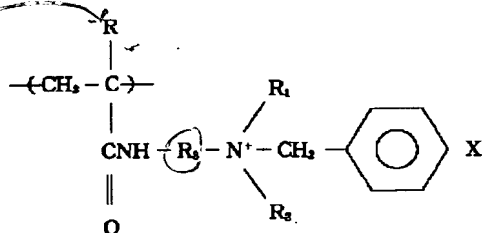
$\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2$. X shows halogen ion, sulfate ion, the alkyl sulfate ion of carbon atomic number of 1-18 and the like.

(57) Abstract:

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the water resistance of a picture by a method wherein a base paper, having the principal constituents of fibrous substance and filler as well as a specific volume in a specified range, is specified to contain cation polymer, having the effective constituent of a polymerized substance consisting of the skeleton of acrylamide alkyl quaternary ammonium salt having benzyl group, and water-soluble resin.

SOLUTION: A base paper, consisting of the principal constituents of fibrous substance as well as filler and specified, so as to have a specific volume in the range of more than $1.2\text{cm}^3/\text{g}$ and lower than $2.0\text{cm}^3/\text{g}$, is specified so as to contain cation polymer, having the effective constituent of polymerized substance consisting of the skeleton of (meta) acrylamide alkyl quaternary ammonium salt having benzyl group shown by a general formula, and water-soluble resin. In the formula, R shows hydrogen atom or methyl group, R_1 and R_2 show hydrogen atom or aliphatic alkyl group of carbon atomic number of 1-18, and R_3 shows an alkylene group having the carbon atomic number of 1-4 or



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-119425

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月12日

(51) Int. Cl.⁴
B 4 1 M 5/00
D 2 1 H 19/20
17/55
17/63

識別記号

F I
B 4 1 M 5/00 B
D 2 1 H 1/34 E
3/58
3/68

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平8-283811

(22) 出願日 平成 8 年(1996) 10月25日

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子 3 丁目30番 2 号

(72) 発明者 小俣 宏志

東京都大田区下丸子 3 丁目30番 2 号キヤノ
ン株式会社内

(72) 発明者 坂木 守

東京都大田区下丸子 3 丁目30番 2 号キヤノ
ン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 丸島 儀一

(54) 【発明の名称】 記録紙及びこれを用いたインクジェット記録方法

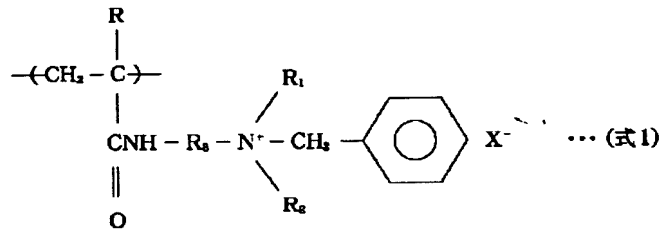
(57) 【要約】

【課題】 表面に特殊なコーティングの施していない普通紙であって、良好なインク定着性を有しながら文字品位も良好であり、記録画像の耐水性を改善した記録紙及びこれを用いたインクジェット記録方法を提供する。

【解決手段】 繊維状物質及び填料を主体としてなり、比容積が $1.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上 $2.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下の範囲にある原紙に、ベンジル基を有する(メタ)アクリルアミドアルキル第四級アンモニウム塩を骨格とする重合物を有効成分とするカチオンポリマーと水溶性樹脂を含有させた記録紙であり、アニオン性基を有する水溶性染料を少なくとも含有するインクを上記の記録紙に付与して画像を形成するインクジェット記録方法である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 繊維状物質及び填料を主体としてなり、比容積が1.2cm³/g以上2.0cm³/g以下の範囲にある原紙に、下記一般式(1)で示される、ベンジル基を有する(メタ)アクリルアミドアルキル第四級ア



(式中、Rは水素原子またはメチル基、R₁及びR₂は水素原子あるいは炭素原子数1～18の脂肪族アルキル基を表し(R₁及びR₂は同一であっても異なっても良い)、R₃は炭素原子数1～4のアルキレン基もしくはCH₂CH(OH)CH₂を示す。X⁻はハロゲンイオン、硫酸イオン、炭素原子数1～18のアルキル硫酸イオン、炭素原子数1～18のアルキルあるいはアリアルスルホン酸イオン、酢酸イオンを表す。)

【請求項2】 前記カチオンポリマーと水溶性樹脂を原紙の表面に塗布してなる請求項1に記載の記録紙。

【請求項3】 前記水溶性樹脂がデンプンである請求項1もしくは2に記載の記録紙。

【請求項4】 前記デンプンがカチオン化デンプンである請求項3に記載の記録紙。

【請求項5】 前記カチオンポリマーの重量平均分子量が20万から200万の範囲にある請求項1乃至4に記載の記録紙。

【請求項6】 前記カチオンポリマーと前記水溶性樹脂を含み、B型回転粘度計で測定した6rpmにおける粘度が、1000から4000cpの範囲にある塗工液を原紙に塗布した請求項2に記載の記録紙。

【請求項7】 アニオン性基を有する水溶性染料を少なくとも含有するインクを請求項1乃至6に記載の記録紙に付与することを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項8】 前記インクが更に、アニオン性を有する化合物を含む請求項7に記載のインクジェット記録方法。

【請求項9】 前記インクがイエロー、シアン、マゼンタ及びブラックの4色からなる請求項7もしくは8に記載のインクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特殊なコーティングの施していない、いわゆる普通紙に関し、とりわけインクジェット記録方式による印字において、印字品位と印字画像の耐水性に優れた記録紙とそれを使用したインクジェット記録方法に関する。

【0002】

ンモニウム塩を骨格とする重合物を有効成分とするカチオンポリマーと水溶性樹脂を含有せしめたことを特徴とする記録紙。

【外1】

【従来の技術】インクジェット記録方式は、記録の高速化、カラー化、高密度化が容易なことから注目されており、インクジェット記録方式を用いた記録装置も普及している。こうしたインクジェット記録方式には、例えば特開昭59-35977号公報や特開平1-135682号公報に開示されるような、専用コート紙が用いられてきた。専用コート紙の問題点は以下の3点である。

1. 普通紙のような風合いに欠ける。
2. 鉛筆筆記性が悪い。
3. コート層の粉落ちの可能性がある。

【0003】さらに、モノクロ記録やビジネスカラー記録の分野では専用紙を用いるのではなく、オフィスで容易に入手できる、低価格で汎用性のある普通紙に記録できることが求められている。

【0004】しかしながら、現在オフィスに普及している電子写真方式を用いた複写機等のトナー転写紙(PPC用紙)であって、十分なインクジェット記録適性を十分に満足するものは、いまだ見出されていない。インクジェット記録方式におけるPPC用紙を用いた問題点は、以下の2点である。すなわち、

1. インクが紙層内に吸収される際に、紙の繊維に沿って滲むため、ドットが過大に滲んだり、ドットの周辺がギザギザになったり、ボケたりする、いわゆるフェザリングが発生し、鮮明な文字、画像が得られにくい。
2. 水溶性の記録剤を用いるために記録画像の耐水性が不十分である。

【0005】安価に文字品位を良好にする手段として、一般的にデンプンが用いられているが記録画像の耐水性が得られない。

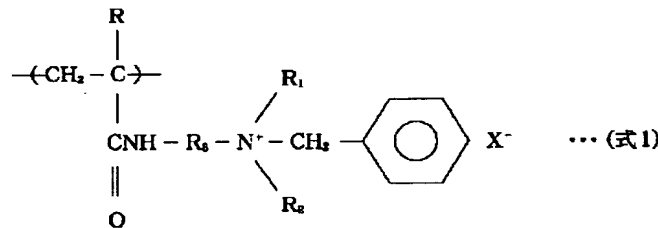
【0006】記録画像の耐水性を高める手段として、特開昭56-99693号公報には、ハロゲン化第四級アンモニウム塩等を含有させたインクジェット記録用紙が開示されている。しかし、このような耐水化剤は少量では耐水性の効果が低いという欠点がある。また、少量の使用で耐水性を良好にする手段として、特開昭61-58788号公報には、ポリアリルアミン塩を含有させた記録紙が開示されている。しかし、特殊なコート層を設けず、ポリアリルアミン塩のみを含む記録紙は、画像濃

度が低いという問題がある。

【0007】さらに特開平8-108618号公報には、ベンジル基を有する(メタ)アクリル酸アルキル第四級アンモニウム塩あるいはベンジル基を有する(メタ)アクリルアミドアルキル第四級アンモニウム塩を骨格とする重合物を含有させた記録紙が開示されている。ベンジル基により疎水性を持たせ水分子を染料に近づけさせないことで耐水性を向上させているため、デンプン等の水溶性樹脂の表面サイズ剤と共に繊維状物質及び填料よりなるシート材の表面に塗布した場合その疎水性のためにインクをはじいてしまうという問題点がある。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記に鑑みて下記2点の課題を解決するためになされたものである。すなわち表面に特殊なコーティングの施していない普通紙であって、(1)良好なインク定着性を有しながら文



(式中、Rは水素原子またはメチル基、R₁及びR₂は水素原子あるいは炭素原子数1~18の脂肪族アルキル基を表し(R₁及びR₂は同一であっても異なっても良い)、R₃は炭素原子数1~4のアルキレン基もしくはCH₂CH(OH)CH₂を示す。X⁻はハロゲンイオン、硫酸イオン、炭素原子数1~18のアルキル硫酸イオン、炭素原子数1~18のアルキルあるいはアリールスルホン酸イオン、酢酸イオンを表す。)

【0012】また、アニオン性基を有する水溶性染料を少なくとも含有するインクを上記の記録紙に付与して画像を形成するインクジェット記録方法である。

【0013】以下に本発明を詳細に説明する。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明では、一般式(1)で表される、第四級アンモニウム塩型カチオンポリマーと水溶性樹脂を記録紙に含有させることにより、付与されたインクが記録紙上あるいは記録紙に浸透した所でこれらの物質と混合する結果、インクに含まれる色材が記録紙中の水溶性樹脂により吸着されながら記録紙中のカチオンポリマーとイオンの相互作用により会合を起こすため、瞬間的に溶液相から分離を起こす。

【0015】このとき、カチオンポリマーが水溶性樹脂中に固定されているため、上述した染料とカチオンポリマーの会合体も記録紙中の水溶性樹脂中に固定されて、記録紙の繊維間の隙間に入り込みにくくなり、その結果として固液分離した液体部分のみが記録紙中にしみこむことになり、印字品位と定着性の両立が達成される。ま

字品位も良好であり、(2)記録画像の耐水性を改善した、記録紙及びこれを用いたインクジェット記録方法を提供する。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記の目的は、以下の本発明により達成される。

【0010】すなわち本発明は、繊維状物質及び填料を主体としてなり、比容積が1.2cm³/g以上2.0cm³/g以下の範囲にある原紙に、下記一般式(1)で示される、ベンジル基を有する(メタ)アクリルアミドアルキル第四級アンモニウム塩を骨格とする重合物を有効成分とするカチオンポリマーと水溶性樹脂を含有せしめたことを特徴とする記録紙である。

【0011】

【外2】

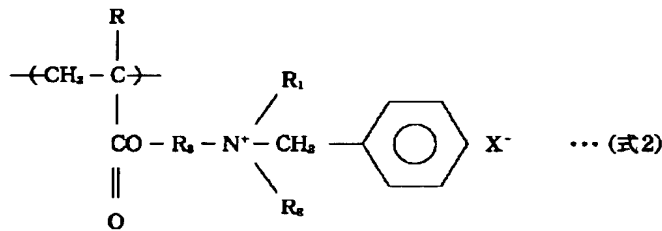
た、上記凝集体は本質的に水不溶性であるから、形成された画像の耐水性はより改善されたものとなる。

【0016】本発明で使用する第四級アンモニウム塩型カチオンポリマーが優れた記録画像の耐水性を発揮する理由は、染料と反応するカチオン基が高密度に存在し、一旦カチオンポリマーと染料とが結合してコンプレックスを形成すると、そこに水分子が近づきにくい疎水性を与えるベンジル基が存在するためであり、ポリマーの分子量効果によって、ポリマーが染料を強固に捕捉し再溶解させないことによると考えられている。

【0017】しかしながら、カチオンポリマーが疎水性であればあるほど印字品位が良好であるわけではなく、カチオンポリマーの疎水性が高すぎるとインクをはじいてしまうので、文字品位が低下するばかりでなく、インクに含まれている色材が記録表面のカチオン基としか反応できず、記録紙中のカチオン基と反応できないために耐水性は逆に低下する。また、疎水性が低い場合も前述の耐水化メカニズムに従って耐水性は当然低下してしまう。

【0018】このため、構造的に近い第四級アンモニウム塩型カチオンポリマーであってもその特性は大きく異なる。たとえば特開平8-108618号公報の実施例1で使用されているベンジル基を有する(メタ)アクリル酸アルキル第四級アンモニウム塩(下記一般式2)において、R=R₁=R₂=CH₃、R₃=(CH₂)₂、X=C1)を骨格とする重合物とデンプン等の水溶性樹脂を坪量100g/m²、厚さ100μm、ステキヒトサイズ

度が5秒の原紙の表面に塗布した場合は、特にインクをはじくことはなかったが、耐水性は悪かった。

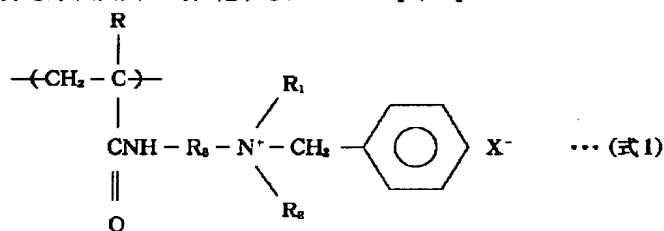


【0020】また特開平8-108618号公報の実施例3で使用されているベンジル基を有する(メタ)アクリルアミノアルキル第四級アンモニウム塩(一般式

(1)において、 $\text{R}=\text{H}$ 、 $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{CH}_3$ 、 $\text{R}_3=(\text{CH}_2)_3$ 、 $\text{X}=\text{Cl}$)を骨格とする重合体と水溶性樹脂を坪量 $100\text{g}/\text{m}^2$ 、厚さ $100\mu\text{m}$ 、ステキヒトサイズ度が5秒の原紙の表面に塗布した場合は、インクをはじいてしまい、さらに耐水性も悪かった。

【0021】そこで本発明では、疎水性の高いカチオンポリマーであっても、インクをはじかず、優れた文字品位、画像品位、記録画像の耐水性を実現するためには、前記カチオンポリマーと前記水溶性樹脂が塗布される原紙の特性、とりわけその比容積が重要であり、その値が $1.2\text{cm}^3/\text{g}$ 以上 $2.0\text{cm}^3/\text{g}$ 以下の範囲にある原紙を用いることが好ましいことを見出した。ここでいう比容積とは、紙の一定質量に対する容積であり、密度の逆数である。紙の比容積の値は、JIS-P-8118(紙及び板紙の厚さと密度の試験方法)に従って求められる。

【0022】原紙の比容積が $1.2\text{cm}^3/\text{g}$ 未満の高密度な構造では、前記カチオンポリマーと水溶性樹脂を塗布した場合、いずれの成分も原紙表面に局在化するた



(式中、Rは水素原子またはメチル基、 R_1 及び R_2 は水素原子あるいは炭素原子数1~18の脂肪族アルキル基を表し(R_1 及び R_2 は同一であっても異なっても良い)、 R_3 は炭素原子数1~4のアルキレン基もしくは $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2$ を示す。 X^- はハロゲンイオン、硫酸イオン、炭素原子数1~18のアルキル硫酸イオン、炭素原子数1~18のアルキルあるいはアールスルホン酸イオン、酢酸イオンを表す。)

【0028】このカチオンポリマーの耐水性の機能を左右する疎水性の程度は、カチオンポリマーの分子量によっても変化する。分子量が低いと疎水性が低くなり、水分子が染料に容易に近づけるため耐水性が低下しやす

【0019】

【外3】

めに水溶性樹脂の表面サイズ効果もよく効くが、カチオンポリマーの疎水性もかなり効いてしまうのでインクをはじいてしまう。

【0023】一方原紙の比容積が $2.0\text{cm}^3/\text{g}$ を超える低密度な構造では、前記カチオンポリマーと水溶性樹脂が共に原紙内部に深く入り込むため表面サイズ効果が十分発揮できず、インクをはじくことはないが、フェザリングが発生し、鮮明な文字、画像が得られず文字品位及び画像品位が共に低下してしまう。

【0024】上記本発明でいう範囲の比容積を有する原紙に前記カチオンポリマーと水溶性樹脂を塗布した場合であれば、文字品位、画像品位、画像の耐水性が共に優れた記録紙を得ることができる。

【0025】つぎに本発明の好ましい実施態様について述べ、本発明をさらに詳細に説明する。

【0026】本発明の記録紙に含有される第1の成分であるカチオンポリマーは、下記一般式(1)で示される、ベンジル基を有する(メタ)アクリルアミドアルキル第四級アンモニウム塩を骨格とする重合体を有効成分とするカチオンポリマーである。

【0027】

【外4】

い。分子量があまり高いと疎水性も高くなり原紙の特性ではカバーしきれない範囲となるとインクをはじき耐水性も低下する場合がある。これらを考慮すると、カチオンポリマーの好ましい重量平均分子量(Mw)としては、20万から200万の範囲であり、100万から200万の範囲がより好ましい。

【0029】疎水性の程度は、同様にカチオンポリマーの構造によっても変化する。そのため、上記一般式

(2)で示される、ベンジル基を有する(メタ)アクリル酸アルキル第四級アンモニウム塩を骨格とする重合体を有効成分とするカチオンポリマーより、一般式(1)で示される、ベンジル基を有する(メタ)アクリルアミ

ドアルキル第四級アンモニウム塩を骨格とする重合物を有効成分とするカチオンポリマーの方が耐水化能力に優れていると考えられる。

【0030】また、染料とカチオンポリマーのカチオン基との反応のしやすさの点で一般式(1)の式中、カチオン基につながっている R_1 及び R_2 は水素原子あるいは炭素原子数1~18の脂肪族アルキル基であることが好ましく、炭素原子数1~3の脂肪族アルキル基であることがより好ましい。

【0031】記録紙中に含有されるカチオンポリマーの量としては、 $0.05 \sim 7 \text{ g/m}^2$ が好適な範囲である。かかる量が 0.05 g/m^2 より少ない場合は効果がなく、 7 g/m^2 より多いと耐光性が悪くなる傾向にある。より好ましい範囲は $0.3 \sim 3 \text{ g/m}^2$ である。かかる量は、各々使用する物質の組み合わせにより、最適な範囲を決定する必要がある。

【0032】本発明の記録紙に含まれる第2の成分である水溶性樹脂としては、ノニオン性の水溶性高分子であるデンブレン；ポリアクリルアミド；ポリビニルピロリドン；カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどの水溶性セルロース；ポリビニルメチルエーテル；ポリビニルアセタール；ポリビニルアルコール等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0033】上記水溶性樹脂はカチオン性高分子物質であることがより好ましい。これらのカチオン性高分子物質は、例えばポリアリルアミン塩酸塩、ポリアミンスルホン塩酸塩、ポリビニルアミン塩酸塩、キトサン酢酸塩等を挙げることができるが、もちろんこれらに限定されない。また塩酸塩型、酢酸塩型に限定されるわけではない。

【0034】同様に、上記ノニオン性高分子物質の一部をカチオン化したものでも良い。具体的には、カチオン化デンブレン、ビニルピロリドンとアミノアルキルアルキレート4級塩との共重合体、アクリルアミドとアミノメチルアクリルアミド4級塩との共重合体等を挙げることができるが、もちろんこれらの化合物に限定されない。

【0035】上記の例示化合物のうち、デンブレン、とりわけカチオン化デンブレンがコスト及び性能のうえで好ましい。

【0036】もし水溶性樹脂がアニオン性の場合、本発明で使用するカチオンポリマーのカチオン基とイオンの相互作用により会合を起こしてしまい、破片状の不溶性物質を作り、塗布ムラを起こすばかりでなく染料と反応するカチオン基の量を著しく低下させてしまうことがある。

【0037】本発明では、これら2種の物質を溶媒、とりわけ水に溶解または分散した塗工液を原紙に塗布して記録紙を調製するのであるが、付与されるインクのはじ

きを防ぐために原紙の比容積を $1.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上 $2.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下にしてあるので、もし塗工液の粘度が低いと塗膜が繊維をきれいにカバーできずにインクが紙層内に吸収される際に、紙の繊維に沿って滲むため、ドットが過大ににじんだり、ドットの周辺がギザギザになったり、ボケたりする、いわゆるフェザリングが発生し、鮮明な文字、画像が得られない場合がある。また、塗工液の粘度が高いとインクが紙層内に吸収されないためインクが表面で凝集してしまいムラになる、いわゆるビーディングが起きて良好な画像が得られない場合がある。インクが吸収されないとカチオンポリマーとの反応が表面だけで起こるので耐水性も低下する。

【0038】そこで良好な画像を得るための好ましい塗工液の粘度は、B型回転粘度計で測定した回転数 6 rpm において 1000 から 4000 cp の範囲であり、 2000 から 4000 cp がより好ましい。この粘度範囲を容易に実現するうえでも水溶性樹脂としてはカチオン化デンブレンを用いることが好ましい。

【0039】塗工液に含まれるその他の成分としては、前記のカチオン性物質以外の界面活性剤や表面サイズ剤、pH調整剤、防腐剤、酸化防止剤等の添加剤が挙げられる。界面活性剤を加えることによって、インクによっては、画像濃度が高くなりブリーディングが改善される。

【0040】用いる界面活性剤としては、高級アルコールエチレンオキサイド付加物、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加物、脂肪酸エチレンオキサイド付加物、多価アルコール脂肪酸エステルエチレンオキサイド付加物、高級アルキルアミンエチレンオキサイド付加物、脂肪酸アミドエチレンオキサイド付加物、油脂のエチレンオキサイド付加物、ポリプロピレングリコールエチレンオキサイド付加物、グリセロールの脂肪酸エステル、ペンタエリスリトールの脂肪酸エステル、ソルビトール及びソルビタンの脂肪酸エステル、ショ糖の脂肪酸エステル、多価アルコールのアルキルエーテル、アルカノールアミン類の脂肪酸アミド等が挙げられるが、必ずしもこれらに限定されるわけではない。これらの中で、アセチレンアルコール、アセチレングリコール及びそのエチレンオキサイド付加物は、特に効果がある。

【0041】表面サイズ剤としては、SBR(スチレンブタジエンラバー)ラテックス、アクリルエマルジョン、スチレン/アクリル酸共重合体等の親水性部分と疎水性部分を分子内に有する樹脂、シリコンオイル、パラフィン、ワックス、フッ素化合物等、撥水性を有する物質などが挙げられる。

【0042】本発明に用いられる原紙は、LBKP、NBKP等に代表される化学パルプ及び填料を主体とし、その他、サイズ剤や抄紙助剤を必要に応じて用い、常法により抄紙される。使用されるパルプ材としては、機械パルプや古紙再生パルプを併用しても良く、また、これ

らを主体とするものであってもよい。

【0043】サイズ剤としては、ロジンサイズ、アルキルケテンダイマー、アルケニル無水コハク酸、石油樹脂系サイズ、エピクロロヒドリン、アクリルアミド等が挙げられる。又、填料としては、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、二酸化チタン等が挙げられる。

【0044】原紙の比容積を $1.2\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上 $2.0\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下に調整する方法としては、たとえば、原料パルプとしての短繊維パルプの比率を増加させ、プレスを強くしたり、逆に長繊維パルプの比率を増加させ、プレスを弱くする等の方法が挙げられる。

【0045】上記の材料を用いて調製した本発明の記録紙は、水抽出pHが6以上、より好ましくは7以上のものとして調整される。水抽出pHとは、JIS-P-8133に規定された試験片約 1.0 g を、蒸留水 70 ml に浸した際の抽出液のpHをJIS-Z-8802に従って測定したものである。

【0046】pHが前記の範囲に満たない場合には、紙自体の長期にわたる保存性の面で問題となってくるほか、紙面上で染料が十分な発色性を示さない場合がある。このようにして調製される記録紙のステキヒト・サイズ度は、低すぎると付着したインク滴が滲み過ぎ、鮮明な画像や文字が形成されにくくなり、また高すぎるとインクがいつまでも紙層中に吸収されないため、付着したインクの定着性、乾燥性が悪くなる傾向にある。このためステキヒト・サイズ度が $0\sim40$ 秒の範囲内であることが好ましい。

【0047】本発明の記録紙は、従来の中性のPPC用紙と比べても、記録特性以外の表面形状や物理特性について大きな変更を伴わないため、電子写真記録用のトナー転写紙及びインクジェット記録用紙の双方に適用可能である。

【0048】つぎに、本発明で使用するインクについて説明する。

【0049】本発明で使用するインクは、上述したアニオン性基を含有する水溶性染料と水、水溶性有機溶剤を含み、必要に応じてその他の成分、例えば粘度調整剤、pH調整剤、防腐剤、界面活性剤、酸化防止剤等を含ませることができる。

【0050】本発明で使用するアニオン性基を含有する水溶性染料としては、カラーインデックス (COLOR INDEX) に記載されている水溶性の酸性染料、直接染料、反応性染料、食用染料であれば特に限定されない。また、カラーインデックスに記載のないものでも、アニオン性基、例えばスルホン基、カルボキシル基等を有するものであれば特に制限はない。ここで言う水溶性染料の中には、溶解度のpH依存性があるものも当然含まれる。

【0051】インクに使用される水溶性有機溶剤としては、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；アセトン等のケトン類；テトラヒドロフラ

ン、ジオキサン等のエーテル類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール等のアルキレングリコール類；エチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類；エタノール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール等の1価アルコール類；その他、グリセリン、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、トリエタノールアミン、スルホラン、ジメチルサルホキサイド等が用いられる。

【0052】上記水溶性有機溶剤の含有量について特に制限はないが、インク全重量に対して $1\sim50$ 重量%、さらに好ましくは $2\sim30$ 重量%が好適な範囲である。

【0053】インク中には、この他に必要に応じて、粘度調整剤、pH調整剤、防腐剤、界面活性剤、酸化防止剤、蒸発促進剤等の添加剤を配合してもかまわない。界面活性剤の選択は、液体の浸透性を調整する上で特に重要である。

【0054】また、インクの好適な物性値は 25°C 付近で、pHが $3\sim12$ の範囲、表面張力が $10\sim60\text{ dy n/cm}$ の範囲、粘度が $1\sim30\text{ c p s}$ の範囲である。

【0055】さらに本発明の効果を一層引き出すために、上記の成分に加えて、インク中に、アニオン性の界面活性剤あるいはアニオン性の高分子物質を添加してもよい。あるいは、前記両性界面活性剤をその等電点以上のpHに調整して使用しても良い。

【0056】アニオン性界面活性剤の例としては、カルボン酸塩型、硫酸エステル型、スルホン酸塩型、燐酸エステル型等、一般的なものを使用できる。また、アニオン性高分子物質の例としては、アルカリ可溶型の樹脂、具体的には、ポリアクリル酸ソーダ、あるいは高分子の一部にアクリル酸を共重合したもの等を挙げることができるが、もちろんこれらに限定されない。

【0057】次に、インクジェット記録方式について説明する。

【0058】インクジェット記録方法は、インクの小滴を種々の駆動原理を利用して、オリフィスより吐出して記録を行なわせる従来公知のインクジェット記録方式のいずれのものにも、適用可能である。その代表例として、特開昭54-59936号公報に記載されている方法で、熱エネルギーの作用を受けたインクが急激な体積変化を生じ、この状態変化による作用力によって、インクをノズルから吐出させるインクジェット方式をあげることができる。

【0059】本発明のインクジェット記録方法に好適な

一例のインジェット記録装置を以下に説明する。その装置の主要部であるヘッド構成例を図1、図2及び図3に示す。

【0060】図1において、ヘッド13はインクを通す溝14を有するガラス、セラミックス又はプラスチック板等を、感熱記録に用いられる発熱ヘッド15（図ではヘッドが示されているが、これに限定されるものではない）とを接着して得られる。発熱ヘッド15は酸化シリコン等で形成される保護膜16、アルミニウム電極17-1、17-2、ニクロム等で形成される発熱抵抗体層18、蓄熱層19、アルミナ等の放熱性の良い基板20よりなっている。

【0061】インク21は吐出オリフィス（微細孔）22まで来ており、圧力Pによりメニスカス23を形成している。

【0062】今、電極17-1、17-2に電気信号が加わると、発熱ヘッド15のnで示される領域が急激に発熱し、ここに接しているインク21に気泡が発生し、その圧力でメニスカス23が突出し、インク21が吐出し、オリフィス22より記録小滴24となり、記録シート25に向かって飛翔する。図3には図1に示すヘッドを多数並べたマルチヘッドの外観図を示す。該マルチヘッドはマルチ溝26を有するガラス板27と、図1に説明したものと同様な発熱ヘッド28を密着して製作されている。

【0063】尚、図1は、インク流路に沿ったヘッド13の断面図であり、図2は図1のA-B線での切断図である。

【0064】図4に、かかるヘッドを、組み込んだインクジェット記録装置の1例を示す。図4において、61はワイピング部材としてのブレードであり、その一端はブレード保持部材によって保持されて固定端となり、カンチレバーの形態をなす。ブレード61は記録ヘッドにより記録領域に隣接した一に配設され、又、本例の場合、記録ヘッドの移動経路中に突出した形態で保持される。62はキャップであり、ブレード61に隣接するホームポジションに配設され、記録ヘッドの移動方向と垂直な方向に移動して吐出口面と当接し、キャッピングを行う構成を備える。更に63はブレード61に隣接して設けられるインク吸収体であり、ブレード61と同様、記録ヘッドの移動経路中に突出した形態で保持される。上記ブレード61、キャップ62、吸収体63によって吐出回復部64が構成され、ブレード61及び吸収体63によってインク吐出口面に水分、塵埃等の除去が行われる。

【0065】65は吐出エネルギー発生手段を有し、吐出口を配した吐出口面に対向する記録媒体にインクを吐出して記録を行う記録ヘッド、66は記録ヘッド65を搭載して記録ヘッド65の移動を行う為のキャリッジである。キャリッジ66はガイド軸67と摺動可能に係合

し、キャリッジ66の一部はモータ68によって駆動されるベルト69と接続（不図示）している。これによりキャリッジ66はガイド軸67に沿った移動が可能となり、記録ヘッド65による記録領域及びその隣接した領域の移動が可能となる。

【0066】51は記録媒体を挿入する為の給紙部、52は不図示のモータにより駆動される紙送りローラである。これらの構成によって記録ヘッドの吐出口面と対向する位置へ記録媒体が給紙され、記録が進行するにつれて排紙ローラ53を配した排紙される。

【0067】上記構成において記録ヘッド65が記録終了等でホームポジションに戻る際、ヘッド回復部64のキャップ62は記録ヘッド65の移動経路から退避しているが、ブレード61は移動経路中に突出している。この結果、記録ヘッド65の吐出口面がワイピングされる。尚、キャップ62が記録ヘッド65の突出面に当接してキャッピングを行う場合、キャップ62は記録ヘッドの移動経路中に突出する様に移動する。

【0068】記録ヘッド65がホームポジションから記録開始位置へ移動する場合、キャップ62及びブレード61は上述したワイピング時の位置と同一の位置にある。この結果、この移動においても記録ヘッド65の吐出口面はワイピングされる。

【0069】上述の記録ヘッドのホームポジションへの移動は、記録終了時や吐出回復時ばかりでなく、記録ヘッドが記録の為の記録領域を移動する間に所定の間隔で記録領域に隣接したホームポジションへ移動し、この移動に伴って上記ワイピングが行われる。

【0070】カラー化する場合には、ブラック、シアン、マゼンタ、イエローのインクがそれぞれ入っている記録ヘッドをキャリッジ66上に並列に4色並べる。また、記録ヘッドを並列に並べずに、1個の記録ヘッドを縦列に4つに分割してもよい。さらに、インクは4色でなく、シアン、マゼンタ、イエローの3色でもよい。

【0071】

【実施例】以下に、実施例を用いて本発明を具体的に説明する。文中、部とあるのは重量基準である。

【0072】（実施例1）原料パルプとしてLBKP90部とNBKP10部を混合し、中解した後、炭酸カルシウム20部、アルケニル無水コハク酸0.2部、カチオン化デンプン0.5部を配合して、常法により坪量64g/m²、厚さ90μm、ステキヒトサイズ度15秒の原紙を抄造した。この原紙の比容積は1.4cm³/gであった。

【0073】次に、下記の成分〔M-1〕を混合溶解した後、前記原紙にバーコーターで1.5g/m²になるように塗布し、100℃のオーブンで3分間乾燥させた。

【0074】

〔M-1の成分〕

下記で示すカチオンポリマーA

水溶性樹脂：カチオン化デンプン

(商品名：CATO304、NATIONAL STARCH & CHEMICAL製)

水

カチオンポリマーA：N，N-ジメチルアミノプロピル
 アクリルアミドを塩化ベンジルで四級化したアクリルア
 ミドプロピルジメチルベンジルアンモニウムクロライド
 とメチレンビスアクリルアミドをイオン交換水に溶か
 し、窒素を吹き込みながら70℃まで加熱し、2，2
 ‘-アゾビス（2-アミジノプロパン）ヒドロクロライド
 0．1％水溶液を加え、85℃で2時間反応させて得た
 化合物（固形分15．5％、重量平均分子量：150
 万、一般式（1）において、R=H，R₁=R₂=C
 H₃，R₃=（CH₂）₃，X=C1）。

【0075】つぎに下記の成分を混合し、さらにポアサ
 イズが0．22μmのメンブレンフィルター（商品名；
 フロロポアフィルター、住友電工製）にて加圧濾過して
 イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックのインク1-Y、
 1-M、1-C、1-Kを得た。

【0076】1-Y：

C．I．ダイレクトイエロー86 2部

チオジグリコール 10部

アセチレノールEH 0．05部

水 残部

【0077】1-M：染料をC．I．アシッドレッド2
 89；2．5部に代えた以外は1-Yと同じ組成。

【0078】1-C：染料をC．I．アシッドブルー
 9；2．5部に代えた以外は1-Yと同じ組成。

【0079】1-K：染料をC．I．フードブラック 30

〔M-2の成分〕

下記で示すカチオンポリマーB

水溶性樹脂：カチオン化デンプン

(商品名：CATO304、NATIONAL STARCH & CHEMICAL製)

水

カチオンポリマーB：N，N-ジエチルアミノエチルア
 クリルアミドを塩化ベンジルで四級化したアクリルアミ
 ドエチルジメチルベンジルアンモニウムクロライドとメ
 チレンビスアクリルアミドをイオン交換水に溶かし、窒
 素を吹き込みながら70℃まで加熱し、2，2‘-アゾ
 ビス（2-アミジノプロパン）ヒドロクロライド0．1
 ％水溶液を加え、85℃で2時間反応させて得た化合物
 （固形分16．5％、重量平均分子量：130万、一般

〔M-3の成分〕

下記で示すカチオンポリマーC

水溶性樹脂：カチオン化デンプン

(商品名：CATO304、NATIONAL STARCH & CHEMICAL製)

水

カチオンポリマーC：単量体としてメタクリルオキシエ
 チルジメチルベンジルアンモニウムクロライド水溶液と

3部（固形分として）

6部

残部

2；3部に代えた以外は1-Yと同じ組成。

【0080】次に、上記で得られた記録紙及びインクを
 用いて、1mmあたり14本の割合で記録ノズルを有す
 る、熱の作用によりインク滴を吐出させるインクジェッ
 ト方式（バブルジェット方式）の記録ヘッドを搭載した
 記録装置によりカラー画像を形成し、下記の基準に基づ
 いて記録画像を評価した。その結果を表1に示す。

【0081】1．文字品位の評価

ドットが過大に滲んだり、ドットの周辺がギザギザにな
 ったり、ボケたりする、いわゆるフェザリングが発生し
 ないものを○とし、それ以外のレベルのものは×とし
 た。画像品位の評価はインクのはじきが発生しないもの
 を○とし、それ以外のものは×とした。

【0082】2．耐水性の評価

100％デューティの文字の上にスポイトで水を1滴た
 らして自然乾燥させ、目視にて評価した。画像の流れは
 生じないが文字太りを生じるものを△とした。特に、画
 像の流れが生じず、且つ文字太りも生じないものを○と
 した。それ以外のレベルのものは×とした。

【0083】（実施例2）実施例1における成分〔M-
 1〕に代えて下記の成分〔M-2〕を使用したことを除
 き、その他は実施例1と同様にして記録紙を調製し、記
 録画像の評価を行った。その結果を表1に示す。

【0084】

3部（固形分として）

6部

残部

式（1）において、R=H，R₁=R₂=C₂H₅，R₃=
 （CH₂）₂，X=C1）。

【0085】（実施例3）実施例1における成分〔M-
 1〕に代えて下記の成分〔M-3〕を使用したことを除
 き、その他は実施例1と同様にして記録紙を調製し、記
 録画像の評価を行った。その結果を表1に示す。

【0086】

3部（固形分として）

6部

残部

アクリルアミドプロピルジメチルベンジルアンモニウム
 クロライド水溶液とメチレンビスアクリルアミド水溶液

を用いた以外は実施例1と同じ条件で重合させて得た化合物(固形分16.9%、重量平均分子量:120万、一般式(1)と一般式(2)の共重合体、一般式(1)において、 $R=H$ 、 $R_1=R_2=CH_3$ 、 $R_3=(CH_2)_3$ 、 $X=Cl$ 、一般式(2)において、 $R=R_1=R_2=CH_3$ 、 $R_3=(CH_2)_2$ 、 $X=Cl$)。

〔M-4の成分〕

下記で示すカチオンポリマーD

水溶性樹脂:カチオン化デンプン

(商品名;CATO304、NATIONAL STARCH & CHEMICAL製)

水

カチオンポリマーD:単量体としてメタアクリルアミドプロピルジメチルベンジルアンモニウムクロライド水溶液とメチレンビスアクリルアミド水溶液を用いた以外は実施例1と同じ条件で重合させて得た化合物(固形分17.5%、重量平均分子量:100万、一般式(1)において、 $R=R_1=R_2=CH_3$ 、 $R_3=(CH_2)_3$ 、 $X=$

〔M-5の成分〕

下記で示すカチオンポリマーE

水溶性樹脂:カチオン化デンプン

(商品名;CATO304、NATIONAL STARCH & CHEMICAL製)

水

カチオンポリマーE:アクリルアミドプロピルジメチルベンジルアンモニウム硫酸塩とメチレンビスアクリルアミドをイオン交換水に溶かし、窒素を吹き込みながら70℃まで加熱し、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ヒドロ硫酸塩0.1%水溶液を加え、85℃で2時間反応させて得た化合物(固形分17.5%、重量平均分子量:160万、一般式(1)において、 $R=H$ 、 $R_1=R_2=CH_3$ 、 $R_3=(CH_2)_3$ 、 $X=SO_4$)。

【0091】(実施例6)坪量64g/m²、厚さ120μm、ステキヒトサイズ度15秒の原紙(比容積は2.0cm³/g)を用いた以外は実施例1と同様にし、記録紙を調製し、記録画像の評価を行った。その結果を表1に示す。

【0092】(比較例1)実施例1において、原紙をそ

〔M-6の成分〕

下記で示すカチオンポリマーF

水溶性樹脂:カチオン化デンプン

(商品名;CATO304、NATIONAL STARCH & CHEMICAL製)

水

カチオンポリマーF:メタクロイルオキシエチルジメチルベンジルアンモニウムクロライド60%水溶液50.6gとアクリルアミド40%水溶液2.22gをイオン交換水140gに溶かし、窒素を吹き込みながら70℃まで加熱し、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ヒドロクロライド0.1%水溶液を加え、85℃で2時間反応させて得た化合物(固形分15.4%、重量

〔M-7の成分〕

カチオンポリマー

【0087】(実施例4)実施例1における成分〔M-1〕に代えて下記の成分〔M-4〕を使用したことを除き、その他は実施例1と同様にして記録紙を調製し、記録画像の評価を行った。その結果を表1に示す。

【0088】

3部(固形分として)

6部

(商品名;CATO304、NATIONAL STARCH & CHEMICAL製)

残部

C1)。

【0089】(実施例5)実施例1における成分〔M-1〕に代えて下記の成分〔M-5〕を使用したことを除き、その他は実施例1と同様にして記録紙を調製し、記録画像の評価を行った。その結果を表1に示す。

【0090】

3部(固形分として)

6部

(商品名;CATO304、NATIONAL STARCH & CHEMICAL製)

残部

のまま記録紙として用いて記録画像の評価を行った。その結果を表1に示す。

【0093】(比較例2)実施例1において、塗布液〔M-1〕からカチオンポリマーを除いた成分を使用したことを除いて実施例1と同様にして記録紙を調製した。実施例1と同様にして記録を行い、記録画像の評価を行った。その結果を表1に示す。

【0094】(比較例3)実施例1における成分〔M-1〕に代えて下記の成分〔M-6〕を用いたことを除いて、実施例1と同様に記録紙を調製した。実施例1と同様にして記録を行い、記録画像の評価を行った。その結果を表1に示す。

【0095】

3部(固形分として)

6部

(商品名;CATO304、NATIONAL STARCH & CHEMICAL製)

残部

平均分子量:15万)。

【0096】(比較例4)実施例1における成分〔M-1〕に代えて下記の成分〔M-7〕を用いたことを除いて、実施例1と同様に記録紙を調製した。実施例1と同様にして記録を行い、記録画像の評価を行った。その結果を表1に示す。

【0097】

3部(固形分として)

(商品名;ネオフィックスRP-70、日華化学製)

水溶性樹脂:カチオン化デンプン 6部

(商品名;CATO304、NATIONAL STARCH & CHEMICAL製)

水 残部

(比較例5)実施例1における成分[M-1]に代えて
下記の成分[M-8]を用いたことを除いて、実施例1
と同様に記録紙を調製した。実施例1と同様にして記録

を行い、記録画像の評価を行った。その結果を表1に示
す。

【0098】

[M-8の成分]

カチオンポリマー 3部(固形分として)

(商品名;PAA-HCl-3L、日東紡績製)

水溶性樹脂:カチオン化デンプン 6部

(商品名;CATO304、NATIONAL STARCH & CHEMICAL製)

水 残部

(比較例6)実施例1における成分[M-1]に代えて
下記の成分[M-9]を用いたことを除いて、実施例1
と同様に記録紙を調製した。実施例1と同様にして記録

を行い、記録画像の評価を行った。その結果を表1に示
す。

【0099】

[M-9の成分]

カチオンポリマー 3部(固形分として)

(商品名;PAS-880、日東紡績製)

水溶性樹脂:カチオン化デンプン 6部

(商品名;CATO304、NATIONAL STARCH & CHEMICAL製)

水 残部

(比較例7)原料パルプとしてLBKP90部とNBKP10部
を混合し、叩解した後、カオリン(土屋カオリン製)1
0部、アルケニル無水コハク酸0.2部、カチオン化で
んぷん0.5部を配合して、常法により坪量100g/
m²、厚さ100μm、ステキヒトサイズ度15秒の原紙
を抄造した。この原紙の比容積は1.0cm³/gであ
った。

行い、記録画像の評価を行った。その結果を表1に示
す。

【0101】(比較例8)坪量64g/m²、厚さ14
0μm、ステキヒトサイズ度15秒の原紙(比容積は
2.2cm³/g)を用いたことを除いて実施例1と同
様に記録紙を調製した。実施例1と同様にして記録を行
い、記録画像の評価を行った。その結果を表1に示す。

【0100】この原紙を用いたことを除いて実施例1と
同様に記録紙を調製した。実施例1と同様にして記録を

【0102】

【表1】

表1 実施例1～6及び比較例1～8の評価結果

評価項目	文字品位	インクはじき	耐水性	比容積 (cm ³ /g)	その他
実施例1	○	○	○	1.4	
実施例2	○	○	○	1.4	
実施例3	○	○	○	1.4	
実施例4	○	○	○	1.4	
実施例5	○	○	○	1.4	
実施例6	○	○	○	2.0	
比較例1	×	○	×	1.4	
比較例2	○	○	×	1.4	
比較例3	○	○	△	1.4	
比較例4	○	○	△	1.4	黒インクの茶変
比較例5	○	×	×	1.4	黒インクの茶変
比較例6	○	○	△	1.4	
比較例7	○	×	×	1.0	
比較例8	×	○	○	2.0	

【0103】表1から明かなように、実施例1～6により、文字品位、耐水性ともに良好な画像が得られたのに対し、比較例1及び2では、カチオンポリマーを含まないので全く耐水性がない。しかし、比較例7では実施例1と同じ成分を塗布していても比容積が小さく密度の高い原紙を用いたためインクをはじいてしまい耐水性も劇的に低下している。また、比較例3では一般式2) 示されるの構造を骨格とする疎水性が弱いカチオンポリマーを用いたところ耐水性が劣っていた。市販のカチオンポリマーを用いた比較例4～6ではいずれも耐水性に劣っており、更に比較例4及び5では黒インクの茶変化やインクはじきが起こり、かなり悪い画像しか得られない。比較例8は原紙の影響で文字品位が悪くなっている。

【0104】

【発明の効果】以上説明したように、カラーインクジェット記録を行なう場合に、本発明を実施した記録紙を使用することで、耐水性を満足した画像を得ることが可能となった。また、本発明の記録紙は、従来技術のような特殊なコーティングを施していないため、粉落ちの心配

がなく、風合いは普通紙と変わらず、鉛筆筆記性が良好である。さらに、インクジェット用紙としてだけでなく、電子写真用記録用のトナー転写紙としても使用可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明方法で使用するインクジェット記録装置のヘッド部の縦断面図。

【図2】本発明方法で使用するインクジェット記録装置のヘッド部の横断面図。

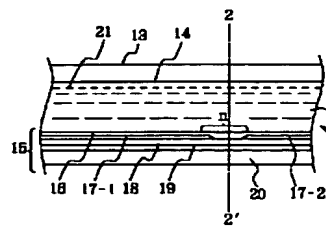
【図3】図1及び図2に示したヘッドをマルチ化したヘッドの外観斜視図。

【図4】インクジェット記録装置の一例を示す斜視図。

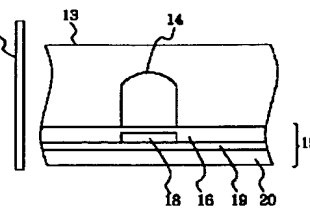
【符号の説明】

- 61 ワイピング部材
- 62 キャップ
- 63 インク吸収体
- 64 吐出回復部
- 65 記録ヘッド
- 66 キャリッジ

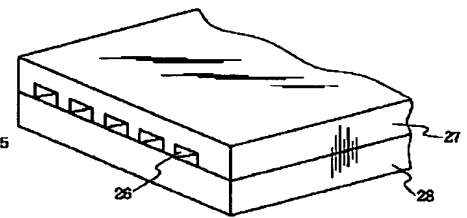
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

